

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07235328 A**

(43) Date of publication of application: **05.09.95**

(51) Int. Cl

H01M 10/40

H01M 4/58

(21) Application number: **06022282**

(22) Date of filing: **21.02.94**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

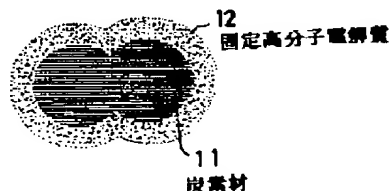
(72) Inventor: **UCHIDA MAKOTO
OTA AKIRA**

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To suppress gas generation in the initial period of charging and accomplish high capacity and high energy density by covering the surface of a carbon material for use in a negative electrode with a solid highpolymer electrolyte.

CONSTITUTION: A negative electrode is formed by covering the surface of a carbon material 11 with a solid highpolymer electrolyte 12. The obtained negative electrode is wound spirally together with a positive electrode with a separator interposed so that an electrode plate group is formed and accommodated in a battery case so that the intended battery is accomplished. Provision of carbon material in this manner allows maintaining the reaction as an inter-layer compound in which Li ions intercalate and deintercalate in the carbon material 11 due to penetration through the electrolyte 12. Direct touch of the organic electrolyte with the carbon material 11 is suppressed, and active site of decomposing reaction of the organic electrolyte decreases remarkably, which leads to suppression of gas generation from the reaction products. Accordingly this prevents leak of the electrolyte and drop of the cycle lifetime resulting from gas generation due to charging and discharging.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-235328

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40
4/58

識別記号

庁内整理番号

B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-22282

(22)出願日 平成6年(1994)2月21日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 太田 璋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

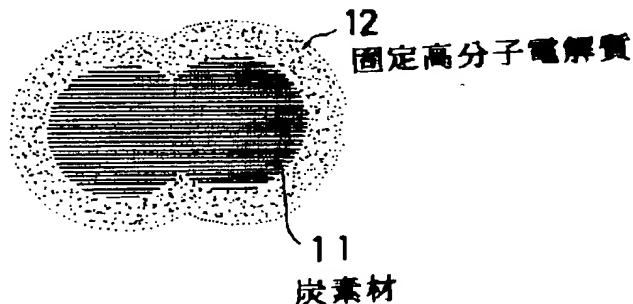
(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 充放電により発生するガスに起因した電解液の漏液、サイクル寿命の低下や缶の変形を防止し、高容量、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池とその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材からなる負極と、非水電解液と、リチウム含有酸化物からなる正極とを備える非水電解液二次電池の、上記炭素材の表面に固体高分子電解質を被覆するようにした。また、上記炭素材の表面に固体高分子電解質を被覆するために、誘電率3以上10以下の単独あるいはその混合物である有機溶媒と固体高分子電解質を混合して懸濁状分散液を生成せしめ、上記懸濁状分散液と炭素微粉末とを混合分散して、炭素材の表面に固体高分子電解質を吸着させるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材からなる負極と、非水電解液と、リチウム含有酸化物からなる正極とを備え、上記炭素材の表面に固体高分子電解質を被覆したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、上記炭素材の表面に固体高分子電解質を被覆する方法として、誘電率 3 以上 10 以下の単独あるいはその混合物である有機溶媒と固体高分子電解質を混合して懸濁状分散液を生成せしめ、上記懸濁状分散液と炭素微粉末とを混合分散して、炭素材の表面に固体高分子電解質を吸着させることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくはこの電池の初期充電時のガス発生を抑制する改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小型、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池の要望も高まっている。このような観点から、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

【0003】 従来、リチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどが用いられていた。これらの正極と、リチウム負極及び有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた二次電池では、充電時に生成するデントライト状リチウムによる内部短絡や活物質と電解液の副反応といった課題が二次電池への大きな障害となっている。さらには、高率充放電特性や過放電特性においても満足するものが見出されていない。

【0004】 また、昨今はリチウム電池の安全性が厳しく指摘されており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系においては安全性の確保が非常に困難な状態にある。

【0005】 最近になって、層状化合物のインターカレーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めており、層間化合物が二次電池の電極材料として考えられている。特に、 Li イオンをインターカレート/デインターカレートする炭素材料はリチウム二次電池の負極材料として有望であり、その開発が盛んに行われている。

【0006】 一方、炭素材料を負極に用いることにともな

を含む化合物である LiCoO_2 や LiNiO_2 、さらには C および Ni の一部を他元素で置換した複合化合物を用いることが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のように炭素材料を負極に、 Li を含む化合物を正極に使用して電池を構成した場合、充放電初期に電解液の分解に伴うガス発生を生じる。このため内圧の上昇によって、電解液の漏液やサイクル寿命の低下を引き起こすという課題が生じている。また、角形、薄形等の内圧の上昇に対する缶の変形強度が小さい電池缶を用いた場合には上記ガス発生に伴う内圧上昇によって、缶の変形、弁作動などの問題が生じている。

【0008】 そこでこのような課題を解決するために電池を封口する以前に 1 回以上の充電操作を行ってから封口することが特開平 1-294372 号公報に開示されている。また、電池缶内に所定の空隙を設けることが特開平 1-294373 号公報に記載されている。しかしながら、このような方法においてはリチウムがガス発生のために消費されてしまいリチウム源である正極容量が失われることとなり、予め過剰量の正極容量を充填する必要がある。従って、高容量、高エネルギー密度化には限界があった。

【0009】 本発明は上記従来の課題を解決するもので、正極容量をロスすることなしに、充放電により発生するガスに起因した電解液の漏液、サイクル寿命の低下や缶の変形を防止し、高容量、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池とその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材からなる負極と、非水電解液と、リチウム含有酸化物からなる正極とを備え、上記炭素材の表面に固体高分子電解質を被覆するようにした。また、本発明の非水電解液二次電池の製造方法は、上記炭素材の表面に固体高分子電解質を被覆するために、誘電率 3 以上 10 以下の単独あるいはその混合物である有機溶媒と固体高分子電解質を混合して懸濁状分散液を生成せしめ、上記懸濁状分散液と炭素微粉末とを混合分散して、炭素材の表面に固体高分子電解質を吸着させるようにした。

【0011】

【作用】 前記本発明の製造方法によって、図 2 に示すように負極に用いる炭素材 11 の表面に固体高分子電解質 12 をほぼ均質に被覆させることが可能になった。この炭素材の構成によって、 Li イオンが固体高分子電解質内を透過することによって炭素材内部にインターカレートもしくはデインターカレートする層間化合物としての反応が維持されたまま、有機電解液が炭素材に直接に接

触することが抑制され、有機電解液の分解反応の活性サイトが著しく減少し反応生成物であるガスの発生を抑制することができる。

【0012】なお、有機電解液の分解反応の活性サイトを効率よく減少させるためには炭素材の表面に均一に固体高分子電解質を被覆させることが重要であり、本発明のある特定の範囲の誘電率をもった有機溶媒を固体高分子電解質の分散媒に用いることが固体高分子電解質の分散液の均一性を制御し、炭素材料への吸着工程において効果的な被覆状態を実現できる。

【0013】ただし、固体高分子電解質の炭素材に対する比率は各炭素材料の比表面積や表面状態及び各固体高分子電解質の分子量や重合度によって変化するため、それぞれの材料での最適値を選択することが望ましい。

【0014】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳しく説明する。

【0015】図1に本実施例で用いた円筒形電池の断面図を示す。図において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極及び負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正、負極板等について詳しく説明する。

【0016】正極は LiCO_3 と Co_3O_4 とを混合し、900℃で10時間焼成して合成した LiCoO_2 の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、ポリ四フッ化エチレンディスパーション（ダイキン工業社製 D-1、固形分60重量%）を固形分比率で7重量部混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.17mm、幅40mm、長さ250mmの極板とした。

【0017】つぎに負極の炭素材表面に固体高分子電解質を被覆する方法を説明する。まず、誘電率3以上10以下の有機溶媒として、例えば誘電率5.01の有機溶媒としてn-酢酸ブチル（ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ）、誘電率7.58の有機溶媒としてテトラヒドロフラン（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ）、誘電率9.77の有機溶媒としてメチルアミルケトン（ $\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ）及び誘電率3.44の有機溶媒としてプロピオン酸（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ）を用い、固体高分子電解質として、米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜（Nafion）の5重量%イソプロピルアルコール溶液を用いた。このNafion高分子1重量部に対して上記有機溶媒を60重量部を混合することによ

って白色の懸濁状分散液が生じた。この懸濁状分散液に炭素微粉末として、ピッチの炭素化過程で生成するメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズを2800℃で熱処理を施して黒鉛化した材料（ $d_{002}=3.37\text{\AA}$ ）を50重量部添加すると上記固体高分子電解質が炭素微粉末表面に吸着した。この工程において溶媒の量と分子鎖の違いにより固体高分子電解質の大きさが変化し、吸着の均一性を制御できる。その後、ろ過、乾燥して固体高分子電解質被覆炭素微粉末を得た。次に、この固体高分子電解質被覆炭素微粉末を1モル/リットルの水酸化リチウム水溶液中で煮沸し、交換基を Li イオンに置換する。その後水洗、乾燥した。

【0018】上記の方法で固体高分子電解質を被覆した炭素微粉末100重量部に結着材としてスチレンブタジエンゴムディスパーション（日本合成ゴム社製 SBR、固形分48重量%）を固形分比率で3重量部とポリ四フッ化エチレンディスパーション（ダイキン工業社製 D-1、固形分60重量%）を固形分比率で2重量部とを混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.20mm、幅42mm、長さ270mmの極板とした。

【0019】正、負極板それぞれにリードを取り付け、厚さ0.025mm、幅46mm、長さ730mmのポリエチレン製セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径14.0mm、高さ50mmの電池ケースに収納した。電解液にはエチレンカーボネイトとジエチレンカーボネイトとメチルプロピオネートを20:40:40の体積比で混合した溶媒に1モル/リットルの LiPF_6 を溶解したものを用い、これを注液した後封ロし、試作電池とした。

【0020】上記、負極の炭素材表面に固体高分子電解質を被覆する工程において、有機溶媒が、n-酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、メチルアミルケトン、プロピオン酸を用いた電池をそれぞれ電池A、B、C及びDとした。

【0021】また、比較のために固体高分子電解質を被覆しなかった他はまったく前記実施例と同様に作成した電池をXとした。

【0022】上記実施例では誘電率3~10の有機溶媒を用いたが、溶媒の分子鎖の違いにより懸濁状分散液の分散状態が変化し、誘電率10を越える有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ10.34、37.7、42.5のn-オクタノール、エチレングリコール、グリセリン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には懸濁状分散液は生成せず、炭素微粉末に固体高分子電解質を被覆できなかった。また、誘電率3未満の有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ1.89、2.284、2.379、2.27、2.02のn-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、ドデカン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には固体高分子電解質が白色の

沈澱を生じ、炭素微粉末に固体高分子電解質の均一な被覆ができなかったため、電池の充放電特性がほとんど得られなかった。

【0023】なお、誘電率は温度によって変化する。したがって、本発明で取り扱う値は一般の便覧、ハンドブック等に記載されているように原則的に20～25℃の温度で測定された値とする。

【0024】以上の実施例及び比較例の電池A、B、C、D及びXを用いて、試験電池の充放電試験を行った。

【0025】試験電池の評価は充電電圧4.1V、充電時間を1時間とした定電圧充電を行い、制限電流を600mAとした。放電は放電電流500mA、放電終止電圧3.0Vの定電流放電を行い、20℃の環境下でサイクル試験を行った。そのサイクル特性の比較を図3に示した。

【0026】図3のサイクル特性の結果より、本発明の誘電率3以上10以下の有機溶媒を用いて固体高分子電解質を炭素微粉末に被覆した電池A、B、C、Dはいずれも固体高分子電解質を炭素微粉末に被覆しなかった電池Xと比較して良好なサイクル特性を示した。また、上記誘電率の範囲のうち特に誘電率5～8の有機溶媒が効果が大きく、高容量が維持された。有機溶媒の安全性と経済性を考慮すると酢酸ブチルが最適であると判断された。

【0027】また、固体高分子電解質を被覆しなかった電池Xの炭素材1g当たりのガス発生量が0.54mlであったのに比較して、本発明の電池A、B、C、Dはそれぞれ、0.01、0.02、0.11、0.07mlであり、いずれの電池もガス発生量が著しく抑制されていた。

【0028】なお、エステル類の有機溶媒の代表例としてn-酢酸ブチルを用いたが、誘電率が3以上10以下の有機溶媒であれば、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アリル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、メタクリル酸メチル、酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、酢酸2-エトキシエチルエチル、酢酸2-（2エトキシエトキシ）エチル等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られた。

【0029】また、エーテル類の有機溶媒の代表例としてテトラヒドロフランを用いたが、誘電率が3以上10以下の有機溶媒であれば、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロピラン等を

単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られた。

【0030】また、ケトン類の有機溶媒の代表例としてメチルアミルケトンを用いたが、誘電率が3以上10以下の有機溶媒であれば、メチルヘキシルケトン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られた。

【0031】また、カルボン酸類の有機溶媒の代表例としてプロピオン酸を用いたが、誘電率が3以上10以下の有機溶媒であれば、酢酸等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られた。

10 【0032】また、アミン類の有機溶媒として、誘電率が3以上10以下の有機溶媒であれば、n-ブチルアミン、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、ターシャールブチルアミン、イソペンチルアミン、ジエチルアミン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られた。

【0033】また、上記それぞれの有機溶媒の添加量は、より微細な懸濁状分散液が生成する量が選択されることが望ましいが、本発明の実施例はその代表値を記載したものであり発明の効果を限定するものではない。

20 【0034】また、実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜の5重量%溶液を用いたが、カチオン交換基をもつ高分子電解質であれば本実施例に限定されるものではなく、分子構造の異なる高分子を用いても同様の効果が得られた。例えば、パーフルオロビニルエーテル数及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いて効果が得られた。

30 【0035】さらに、固体高分子電解質として、上記のようなカチオン交換基によるイオン伝導ではなくポリエーテルとLiイオンの相互作用による高分子鎖の局所的なセグメント運動によるイオン伝導をおこなうポリエチレンオキシド(PEO) $(-CH_2-CH_2-O-)$ 、やポリプロピレンオキシド(PPO)、エチレンオキシド(EO)単位を側鎖にもつポリメチルシロキサン、ポリフォスファゼンおよびポリメタクリル酸エステル類等にも効果がみられた。また、エチレンオキシド類似のポリアジリジン $(-CH_2-CH_2-NR-)$ やポリエチレンスルフィド $(-CH_2-CH_2-S-)$ 等にも効果

が見られることは容易に類推できる。
【0036】また、本発明で用いる炭素材料は特に限定されるものではなく、易黒鉛化性の炭素材、例えばコークス類、メソフェーズカーボン、熱分解炭素やメソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長系炭素繊維などの炭素繊維を2000℃以上の高温で熱処理を施し黒鉛化したものや、市販の人造黒鉛や、天然黒鉛などが使用できる。

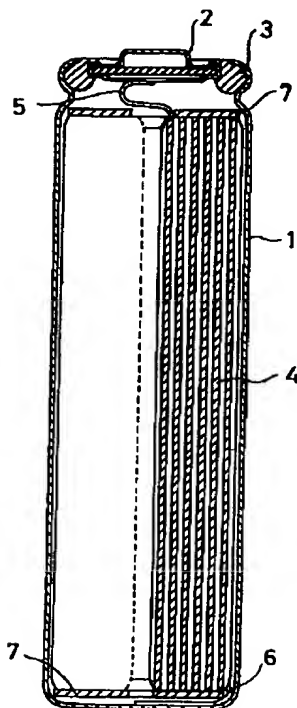
50 【0037】なお、本実施例では正極にLiCoO₂を用いたが、LiNiO₂、LiFeO₂、LiMnO₂

等、他のリチウム含有酸化物を用いた場合も若干の容量の差異はみられるものの同様な効果が得られた。

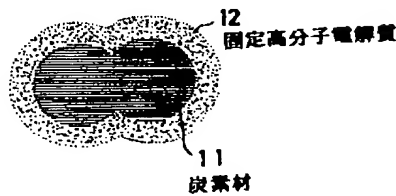
【0038】

【発明の効果】以上のように本発明によって、負極に用いる炭素微粉末の表面に固体高分子電解質を均質に被覆させることが可能になった。この炭素材の構成によって、 Li^+ イオンが固体高分子電解質内を透過することによって炭素材内部にインターカレートもしくはデインターカレートする層間化合物としての反応が維持されたまま、有機電解液が炭素材に直接に接触することが抑制され、有機電解液の分解反応の活性サイトが著しく減少し反応生成物であるガスの発生を抑制することができ、正極容量をロスすることなしに、充放電により発生するガスに起因した電解液の漏液、サイクル寿命の低下や缶の変形を防止し、高容量、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池とその製造方法を提供することが可能と *

【図1】



【図2】



* なった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例における円筒形電池の断面図

【図2】 炭素材の固体高分子電解質の被覆状態を示す模式図

【図3】 サイクル特性の比較を示す特性図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング
- 11 炭素材
- 12 固体高分子電解質

【図3】

